

## VERIFICATION OF TRANSLATION

I, Shigeki Nakatsukasa, of 505-14, Ohjima, Kurashiki, Okayama, 710-0047  
Japan

declare as follows:

1. That I am well acquainted with both the English and Japanese languages,  
and
2. That the attached document is a true and correct translation made by me to  
the best of my knowledge and belief of:

Japanese patent publication No. 60-197704 published on October 7,  
1985.

March 17, 2006  
(Date)

  
(Signature of Translator)

(12) Published patent application

(11) Publication number: 60-197704

(43) Date of Publication: October 7, 1985

(51) Int. CI. C08F 8/30

C08F 8/00

(54) Title of the invention: PRODUCTION OF HIGHLY DIELECTRIC  
COMPOUND

(21) Application number: 59-054634

(22) Date of filing: March 21, 1984

(72) Inventor: HINO, Minoru c/o Sumitomo Chem. Co. LTD.,  
2-10-1, Tsukahara, Takatsuki-shi

(72) Inventor: TANAHASHI, Masayoshi c/o Sumitomo Chem. Co.  
LTD., 2-10-1, Tsukahara, Takatsuki-shi

(72) Inventor: TOYOSHIMA, Yoshiki c/o Sumitomo Chem. Co.  
LTD., 5-15, Sobirakicho, Niihama-shi

(71) Applicant: Sumitomo Chem. Co. LTD.

(74) Appointed Agent: Patent Attorney MOROISHI, Mitsuhiro et  
al.

## SPECIFICATION

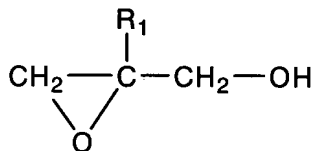
### 1. Title of the Invention

METHOD FOR PRODUCING HIGHLY DIELECTRIC ORGANIC COMPOUND

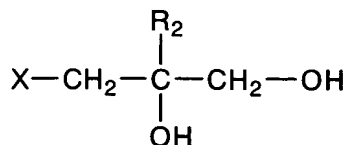
### 2. Claims

1) A method for producing a highly dielectric organic compound characterized in that a synthetic polymer or copolymer having hydroxyl groups in the molecule is dihydroxyalkylated and then cyanoethylated with acrylonitrile.

2) The method for producing a highly dielectric organic compound according to claim 1, wherein the dihydroxyalkylating agent for the synthetic polymer or copolymer having hydroxyl groups in the molecule is a compound represented by general formula (I)



wherein  $\text{R}_1$  is a hydrogen atom or a methyl group, and/or a compound represented by general formula (II)



wherein  $\text{R}_2$  is a hydrogen atom or a methyl group and X is a halogen atom.

3) The method for producing a highly dielectric organic

compound according to claim 1, wherein the synthetic polymer or copolymer having hydroxyl groups in the molecule is: a saponification product of a polymer of vinyl acetate or its copolymer; or a polymer of 2-hydroxyethyl methacrylate or 2-hydroxyethyl acrylate or their copolymers.

4) An highly dielectric organic compound superior in electric characteristics, the compound being characterized to be obtained by dihydroxyalkylation of a synthetic polymer or copolymer having hydroxyl groups in the molecule, followed by cyanoethylation with acrylonitrile.

### 3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a method for producing a highly dielectric organic compound characterized in that a synthetic polymer or copolymer having hydroxyl groups in the molecule is dihydroxyalkylated and then cyanoethylated with acrylonitrile.

Particularly, it relates to a method for producing an organic macromolecular compound which is a cyanoethylation product of a dihydroxyalkylated synthetic macromolecular compound superior in high dielectricity and adhesive property.

There are a large number of derivatives of synthetic polymers or synthetic copolymers having hydroxyl groups in the molecules and their applications cover a broad range typified by the textile industry and including paint and or adhesive.

Among them, cyanoethylation products of polyvinyl alcohol, ethylene-polyvinyl alcohol copolymers and the like, have relatively high dielectricities and these are used, as highly dielectric organic material, in binders for electroluminescent emitter substrates and in capacitors, for example.

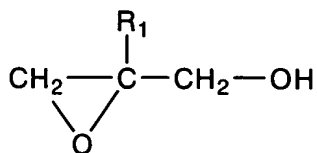
However, the cyanoethylation products fail to have performance fully satisfactory with respect to high dielectricity, flexibility, adhesiveness or stickiness to electrodes and transparency as substrates.

JP 58-61101 A discloses cyanoethylated dihydroxyalkylpullulan, which is a novel compound superior in high dielectricity, adhesive property, etc.

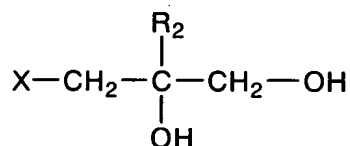
The present inventors advanced further research and reached the present invention by finding that not only pullulan but also organic synthetic macromolecular compounds and their derivatives are superior in high dielectricity and adhesive property.

That is, the present invention relates to a highly dielectric organic compound characterized in that the compound is obtained by dihydroxyalkylating a synthetic polymer or copolymer having hydroxyl groups in the molecule and followed to cyanoethylation with acrylonitrile.

The dihydroxyalkylating agent is a compound represented by general formula (I)



wherein R<sub>1</sub> is a hydrogen atom or a methyl group, and/or a compound represented by general formula (II)



wherein R<sub>2</sub> is a hydrogen atom or a methyl group and X is a halogen atom.

The synthetic polymer or copolymer having hydroxyl groups in the molecule used in the present invention is a substance including constitutional monomers having a free hydroxyl group in the molecule in a concentration of 10 mol% or more, preferably 30 mol% or more. If the concentration is less than 10 mol%, it is impossible to obtain a high dielectricity corresponding to the present invention.

Examples thereof are shown below.

Examples include saponification products of vinyl acetate polymers, saponification products of vinyl acetate-another monomer copolymers, wherein said another monomer, namely, copolymerizing monomer, may be ethylene, propylene, isobutylene, vinyl chloride, acrylonitrile, acrylamide, styrene, etc. The Examples further include 2-hydroxyethyl methacrylate polymers and copolymers thereof, 2-hydroxyethyl acrylate polymers and

copolymers thereof, wherein copolymerizing monomers in both types of copolymers may be ethylene, propylene, butadiene, vinyl chloride, acrylonitrile, acrylamide, styrene, vinyl acetate, methyl acrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, methyl methacrylate and ethyl methacrylate.

The content of vinyl acetate in a copolymer of vinyl acetate and another monomer is 30 mol% or more, preferably 50 mol% or more. Cases where the vinyl acetate content is 30 mol% or less are undesirable because it is impossible to impart a high dielectricity to the organic compound in the present invention.

The degree of saponification of the saponification products is 40% or more, preferably 60% or more. If the degree of saponification is 40% or less, it is impossible to impart a high dielectricity to the organic compound in the present invention.

The 2-hydroxyethyl ester monomer content in each of the 2-hydroxyethyl methacrylate copolymers and the 2-hydroxyethyl acrylate copolymers is 30 mol% or more, preferably 50 mol% or more.

If it is 30 mol% or less, it is impossible to impart a high dielectricity to the organic compound in the present invention as mentioned above.

The molecular weight of the polymers and copolymers are not particularly limited, but polymers having a molecular weight of from 500 to 500000 are generally used.

Examples of the compound of general formula (I) used for

dihydroxyalkylating a synthetic polymer and a synthetic copolymer having hydroxyl groups in the molecules include glycidol and 2-methyl-2,3-epoxy-1-propanol. Examples of the compound of general formula (II) include glycerol monohalohydrins such as glycerol monochlorohydrine and glycerol monobromohydrin, 2-hydroxy-2-methyl-3-chloro-1-propanol and 2-hydroxy-2-methyl-3-bromo-1-propanol.

Examples of an alkaline catalyst to be used when the polymer and copolymer having hydroxyl groups in the molecules (henceforth, abbreviated as "hydroxyl group-containing polymers") and the compounds of general formula (I) and/or general formula (II) are caused to react include sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium alcoholates, potassium alcoholates, sodium carbonate, potassium carbonate, sodium hydrogencarbonate, sodium oxide, metallic sodium, metallic potassium, sodium amide, or benzyltrimethylammonium hydroxide. Examples of an acid catalyst include sulfuric acid, hydrochloric acid, nitric acid, perchloric acid and para-toluenesulfonic acid.

As a reaction solvent, water or an organic solvent inert to the reaction is used. Generally, use of a water solvent system and a sodium hydroxide catalyst is beneficial.

The reaction is carried out at a temperature within a range of from 10°C to 120°C.

The cyanoethylated hydroxyalkyl polymer to be used in the present invention can be obtained easily by subjecting the



aforesaid dihydroxyalkylation product and acrylonitrile to a cyanoethylation reaction in the presence of an alkaline catalyst.

In this case, after the production of the dihydroxyalkylation product, it may be caused to react after its isolation and purification or, alternatively, may be caused to react continuously, without being isolated, with acrylonitrile in the presence of an alkaline catalyst.

The amount of acrylonitrile used may vary depending upon the application of the desired cyanoethylated hydroxyalkyl polymer, but preferred is use of acrylonitrile in an amount of 1.0 time, preferably 1.5 times, in mole, the amount of OH group of the dihydroxyalkylated polymer.

Examples of the alkaline catalyst to be used in this reaction include hydroxides of alkali metals, e.g. sodium hydroxide and potassium hydroxide; alcoholates, e.g. sodium methylate, sodium ethylate and potassium methylate; carbonates, e.g. sodium carbonate and potassium carbonate; oxides, e.g. sodium oxide; alkali metals, e.g. sodium; cyanates, e.g. sodium cyanate; amides, e.g. sodium amide; and ammonium hydroxide salts, e.g. benzyltrimethylammonium hydroxide. Use of sodium hydroxide is desirable from the economic standpoint.

There is no restriction with respect to reaction solvent, but preferred is a solvent in which at least one of the hydroxylalkylation product of the hydroxyl group-containing polymer and its cyanoethylation product can dissolve. For

example, water, acetone, dioxane, dimethylformamide, dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, acetonitrile, methyl ethyl ketone, etc. are used solely or as a mixed system of two or more of them. Even when the hydroxyl group-containing polymer is insoluble in water, it can be caused to react when its fine powder is suspended in water or the like.

Although there are no particular restrictions on reaction condition, the reaction temperature is 200°C or below, preferably from room temperature to 100°C. The reaction pressure is not particularly limited and may be either normal pressure or increased pressure.

The reason for the development of a high dielectricity in the present invention is believed that the number of OH groups as cyanoethylation reaction sites, which have been restricted to existing OH-containing polymers, is increased through dihydroxyalkylation and thereby the cyanoethyl group concentration per unit in the desired cyanoethylation product can be greatly increased.

In addition, it is one of the significant features of the present invention that dihydroxyalkylation of the method of the present invention followed by cyanoethylation can impart excellent characteristics to adhesive property and transparency, which are important performances required in use as a binder for electroluminescent panels.

The cyanoethylation product of a dihydroxyalkylated

polymer of the present invention is used for various applications as a highly dielectric material. For example, it can be used effectively for electric components such as a highly dielectric binder for electroluminescent panels (EL panels), capacitors, etc.

Besides, it can also be used in general applications such as films, sheets, coating films and plasticizers.

When the compound of the present invention is used such as a binder for EL, though one sort of or two sorts of the compound or the compound in a system where a known existing cyanoethylated polymer or the like is used together are typically used after being dissolved in solvent, it may also be used in a molten state.

A thin film for EL panels can be formed by mixing and uniformly dispersing a fine powder of a fluorescent substance including zinc sulfide as a base and a fine powder of a ferroelectric substance, e.g. titanium oxide and barium titanate, in the solution or molten liquid, thereby yielding a paste and then applying the paste to a transparent electrode or an aluminum plate.

If needed, additives such as dispersing agents and viscosity regulating agents may be added.

The content of the present invention is described below with reference to examples, but the examples are merely exemplary and do not limit the content of the present invention.

Note that "part(s)" in the examples means "part(s) by

weight" unless otherwise stated.

#### Example 1

To a flask fitted with a stirrer, 20 parts of saponification product (degree of saponification: 99%) of a vinyl acetate-ethylene copolymer (vinyl acetate content: 43 mol%, melt index: 86 g/10 min) and 70 parts of N,N-dimethylacetamide were charged and dissolved. Then, 5 parts of 20 wt% of aqueous sodium hydroxide solution was added and 18.5 parts of glycidol was dripped under stirring. A reaction was then carried out at 35°C-45°C for 7 hours.

Subsequently, the alkalinity was neutralized with glacial acetic acid and then precipitates were formed in acetone and washes with water. After purification by re-precipitation in methanol-acetone, the residue was dried under reduced pressure to yield a white powder.

The elemental analysis values of the product are: C: 63.0% and H: 10.5%.

Next, while a mixed solution of 20 parts of the reaction product, 75 parts of N,N-dimethylacetamide and 40 parts of water was stirred at 35-40°C, 5 parts of 20 wt% aqueous sodium hydroxide solution and 124 parts of acrylonitrile were separately dripped thereinto and a reaction was carried out for about 7 hours.

The reaction solution was neutralized with glacial acetic acid and then remaining acrylonitrile was removed under reduced

pressure. The residue was washed with a mixed commensurate methanol/water solution and then dried under reduced pressure to yield 25 parts of slightly yellowish white mass. The elemental analysis values of the product are: C: 68.3%; H: 10.4% and N: 9.1%.

In addition, an infrared absorption spectrum analysis confirmed that a desired substance was produced.

Then, a press sheet of this sample, namely, cyanoethylation product of glycerol vinyl alcohol-ethylene polymer, was prepared and tested for its electric characteristics. The specific inductive capacity of 27.5 at 25°C and 1 KHz and the dielectric loss was 0.057. Thus, excellent characteristics were confirmed.

As a test instrument, a multifrequency LCR meter (manufactured by Yokogawa-Hewlett-Packard, Ltd.) was used.

## Example 2

20 parts of matter obtained by pulverization of a saponification product of a vinyl acetate-ethylene copolymer the same as that used in Example 1 was suspended in 100 parts of water. Then, the matter was changed to glycerol with 5 parts of 20 wt% aqueous NaOH solution and 18.5 parts of glycidol in the same manner as Example 1.

Post-treatment was also carried out in almost the same manner as Example 1 to yield a white powder, whose elemental

analysis values were C: 62.7%, and H: 10.2%.

This reaction product was treated in the same manner as Example 1 to yield 27 parts of cyanoethylated product in the form of slightly yellow white mass.

This product had elemental analysis values C: 68.2%, H: 9.4% and N: 9.9%. In addition, it had a specific inductive capacity of 29.7 at 25°C and 1 KHz and a dielectric loss of 0.064. Thus, it was confirmed that the product had a specific inductive capacity extremely higher than that of existing simple cyanoethylated compounds.

### Example 3

Into a reactor the same as that of Example 1, 10 parts of polyvinyl alcohol (degree of polymerization: 2000, degree of saponification: 99-100%), 90 parts of water, 7 parts of 20 wt% aqueous NaOH solution and 26 parts of glycidol were charged and a reaction was carried out at 45-55°C for 10 hours. Then, 223 parts of acrylonitrile was dripped from a dropping funnel and a reaction was continued at that temperature for 8 hours.

After the reaction, alkalinity was neutralized with glacial acetic acid. Then, excess acrylonitrile was removed under reduced pressure and concentrated.

Then, precipitates were formed from methanol and then purified by re-precipitation from acetone/methanol. The residue was dried to yield 28 parts of ash-colored mass.

This product had elemental analysis values C: 62.0%, H: 8.5% and N: 8.6%. In addition, it had a specific inductive capacity of 26.7 at 25°C and 1 KHz and a dielectric loss of 0.079.

#### Example 4

10 parts of polymer of 2-hydroxyethyl methacrylate (a polymer prepared by polymerization in the presence of n-dodecylmercaptan using azobisisobutyronitrile as a catalyst in alcohol solvent), 40 g of acetone, 10 g of water, 4 parts of 20% aqueous NaOH solution and 12 parts of glycidol were caused to react at 30-35°C for 8 hours. Thus, the polymer was glycerolated.

Then, 60 parts of acrylonitrile was dripped from a dropping funnel and a reaction was continued at 30-35°C for 10 hours.

The reaction solution was neutralized with glacial acetic acid and then poured into a mixed commensurate methanol/water solution to form precipitates, which were washed well and then dried under reduced pressure to yield 17.0 parts of slightly yellowish white mass.

This product had elemental analysis values C: 62.4%, H: 8.9% and N: 8.6%.

It had a specific inductive capacity of 29.3 at 25°C and 1 KHz and a dielectric loss of 0.093.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-197704

⑥ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 F 8/30  
8/00

識別記号

庁内整理番号

7167-4J  
7167-4J

④ 公開 昭和60年(1985)10月7日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 有機高誘電性化合物の製造方法

⑮ 特 願 昭59-54634

⑯ 出 願 昭59(1984)3月21日

⑰ 発 明 者	日 野 稔	高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	棚 橋 正 好	高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	豊 嶋 芳 樹	新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内
⑱ 出 願 人	住友化学工業株式会社	大阪市東区北浜5丁目15番地
⑲ 代 理 人	弁理士 諸 石 光 熙	外1名

明 細 書

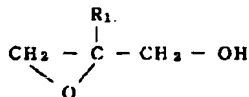
1. 発明の名称

有機高誘電性化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 分子内に水酸基を含む合成重合体又は共重合体をジヒドロキシアルキル化した後、アクリロニトリルでシアノエチル化することを特徴とする有機高誘電性化合物の製造方法。

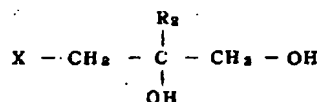
2) 分子内に水酸基を含む合成重合体および共重合体のジヒドロキシアルキル化剤が一般式 II



(ここで R<sub>1</sub> は水素原子またはメチル基である。)

で表わされる化合物および/または一般式

III



(ここで、R<sub>2</sub> は水素原子またはメチル基、X はハロゲン原子である)

で表わされる化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の有機高分子化合物の製造方法。

8) 分子内に水酸基を含む合成重合体又は共重合体が、酢酸ビニルの重合体又はその共重合体のケン化物、メタクリル酸2ヒドロキシエチルエステルもしくはアクリル酸2-ヒドロキシエチルエステルの各重合体又はその共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の有機高分子化合物の製造方法。

4) 分子内に水酸基を含む合成重合体又は共重合体をジヒドロキシアルキル化した後、アクリロニトリルでシアノエチル化することにより得られることを特徴とする電気的



性質の優れた有機高誘電性化合物。

## 8. 発明の詳細な説明

本発明は分子内に水酸基を含む合成高分子化合物をジヒドロキシアルキル化したのち、アクリロニトリルでシアノエテル化することを特徴とする有機高誘電性化合物の製造方法に関する。

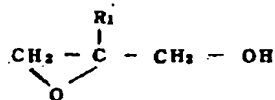
さらに詳しくは高誘電性および接着性の優れたジヒドロキシアルキル化合成高分子化合物のシアノエテル化物である有機高分子誘電体化合物の製造方法に関する。

分子内に水酸基を含む合成重合体又は合成共重合体などの誘導体は多岐にわたり、その用途は繊維工業をはじめ塗料あるいは接着剤などの広範囲におよんでいる。

これらの内、~~比較的特殊な用途として~~例えばポリビニルアルコール、あるいはエチレン-ポリビニルアルコール共重合体などのシアノエテル化物は比較的高い誘電性を有しており、これらは有機高誘電材料として、たと

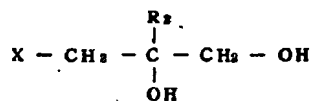
テル化することを特徴とする有機高誘電性化合物に関するものである。

ジヒドロキシアルキル化剤としては、一般式(I)



(ここで、 $R_1$ は水素原子またはメチル基である。)

で表わされる化合物および/または一般式(II)



(ここで  $R_2$  は水素原子またはメチル基、 $X$  はハロゲン原子である。)

で表わされる化合物である。

本発明において用いられる分子内に水酸基を含む合成重合体および共重合体は、分子内に遊離水酸基を含有する構成モノマー濃度が10モル%以上、好ましくは80モル%以上なるものである。10モル%未満では、本発

明になる高誘電性を得ることができない。

その例示を次に挙げる。

例えば酢酸ビニル重合体のケン化物、酢酸ビニル-他モノマー共重合体のケン化物(ここで他モノマー即ち共重合モノマーとしてはエチレン、プロピレン、イソブチレン、塩化ビニル、アクリロニトリル、アクリルアミド、又はスチレンなどである。)や、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル重合体、その共重合体、アクリル酸2-ヒドロキシエチル重合体その共重合体(この両共重合体の共重合モノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、アクリロニトリル、アクリルアミド、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸エチルなどが挙げられる。)などである。

ここで、酢酸ビニルと他モノマーとの共重合体における酢酸ビニルの含有量は80モル%

明になる高誘電性を得ることができない。

その例示を次に挙げる。

例えば酢酸ビニル重合体のケン化物、酢酸ビニル-他モノマー共重合体のケン化物(ここで他モノマー即ち共重合モノマーとしてはエチレン、プロピレン、イソブチレン、塩化ビニル、アクリロニトリル、アクリルアミド、又はスチレンなどである。)や、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル重合体、その共重合体、アクリル酸2-ヒドロキシエチル重合体その共重合体(この両共重合体の共重合モノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、アクリロニトリル、アクリルアミド、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸エチルなどが挙げられる。)などである。

ここで、酢酸ビニルと他モノマーとの共重合体における酢酸ビニルの含有量は80モル%

以上、好ましくは50モル%以上である。酢酸ビニル含有量が80モル%以下では、本発明における高誘電性を付与することができなく好ましくない。

ケン化物のケン化率については40%以上、好ましくは60%以上である。ケン化率が40%以下では、本発明における高誘電性を付与することができない。

さらにメタクリル酸2-ヒドロキシエチルおよびアクリル酸2-ヒドロキシエチルの各共重合体における各2-ヒドロキシエチルエステルモノマーの含有量は各々、80モル%以上、好ましくは50モル%以上である。

80モル%以下では、前述と同様に本発明における高誘電性を付与することができない。

又、これら重合体および重合体の分子量はとくに制限されないが一般的には500から500000のものが用いられる。

分子内に水酸基を含む合成重合体および共重合体をジヒドロキシアルキル化するのに用

いられる一般式(I)の化合物としては、例えば、グリセロール、2-メチル-2,8-エポキシ-1-プロパノールなどであり、又、一般式(II)の化合物としては、例えばグリセロールモノクロロヒドリン、グリセロールモノブROMヒドリン、などのグリセロールモノハロヒドリンおよび2-ヒドロキシ-2-メチル-8-クロロ-1-プロパノール、2-ヒドロキシ-2-メチル-8-ブROM-1-プロパノールなどが挙げられる。

分子内に水酸基を含む重合体および共重合体(以下、水酸基含有重合体と略称する。)と上記、一般式(I)および/または一般式(II)の化合物を反応させるにおいて、用いられる

アルカリ触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、およびナトリウムアルコラート類、カリウムアルコラート類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、ナトリウムオキサイド、金属ナトリウム、金属カリウム、ナトリウムアミドある

いは、ベンジルトリメチルアンモニウム・ハイドロオキサイドなどであり、又、酸触媒として、硫酸、塩酸、硝酸、過塩素酸あるいはパラトルエンスルホン酸などが例示される。

反応溶媒としては水あるいは反応に不活性な有機溶剤が使用される。一般には水溶媒系で、水酸化ナトリウム触媒が好都合である。

反応温度は10℃から120℃の範囲で行なわれる。

本発明におけるシアノエチル化ヒドロキシアルキル重合体はアルカリ触媒の存在下に前記ジヒドロキシアルキル化合物とアクリロニトリルとをシアノエチル化反応することにより容易に得ることができる。

この場合、ジヒドロキシアルキル化合物は、製造後、分離、精製後反応させてもよいし、又、単離することなく、連続してアクリロニトリルをアルカリ触媒の存在下反応させてもよい。

アクリロニトリルの使用量は目的とするシ

アノエチル化ヒドロキシアルキル重合体の用途により異なるがジヒドロキシアルキル化重合体のOH基に対しアクリロニトリル1.0倍モル以上、好ましくは1.5倍モル以上使用するのが好ましい。

本反応に使用されるアルカリ触媒はアルカリ金属の水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、あるいは、アルコラート例えばナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート、あるいは、炭酸塩例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウムあるいは酸化物例えばナトリウムオキサイド、アルカリ金属例えばナトリウムあるいはシアノ化物、例えば青酸ソーダあるいはアミド例えばナトリウムアミドあるいは水酸化アンモニウム塩例えばベンジルトリメチルアンモニウム・ハイドロオキサイドなどが例示されるが経済的には水酸化ナトリウムを使用するのが望ましい。

反応溶媒について特に制限はないが、水酸

基含有重合体のヒドロキシアルキル化物およびそのシアノエチル化物のうち、少なくともひとつ以上を溶解する溶媒が好ましい。例えば、水、アセトン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルおよびメチルエチルケトンなどを単独かまたは2種類以上の混合系で用いられる。又、水酸基含有重合体が水不溶の場合でも、その微粉体を水などに懸濁させて反応させることもできる。

反応条件について特に制限はないが、反応温度としては200℃以下、好ましくは室温から100℃である。反応圧力は特に制限なく、常圧、加圧いずれでも良い。

本発明における高誘電性発現の理由は既存のOH含有重合体の賦られたシアノエチル化反応サイトとしてのOH基数をジヒドロキシアルキル化することにより増加させ、目的物のシアノエチル化物において、単位ユニット当りのシアノエチル基濃度を大巾に増大でき

るためと考えられる。

さらに本発明の方法のジヒドロキシアルキル化した後シアノエチル化することにより、例えばエレクトロルミネセントパネル用バインダーとして用いる場合の重要な要求性能である接着性や透明性に極めて優れた特性が付加されることも本発明の大きな特徴の中の1つである。

本発明になるジヒドロキシアルキル化重合体のシアノエチル化物は、高誘電性材料として種々の用途に用いられるが、例えばエレクトロルミネセントパネル(ELパネル)用の高誘電性バインダーやキャパシター等の電気部品に効果的に用いられる。

この他、フィルム、シート、コーティング膜あるいは可塑剤など一般用途への利用があげられる。

本発明の化合物を例えばEL用バインダーとして用いる場合は本化合物の1種又は2種あるいは既存のシアノエチル化重合体などと

の併用系において一般的には溶媒にとかして用いられるが熔融状態で用いてもかまわない。

このような溶液又は熔融液に硫化亜鉛をベースとする蛍光体および酸化チタン、チタン酸バリウム等の高誘電体の微粉末を混合し均一分散させてペースト状にした後、透明電極やアルミ板などに塗布することにより、ELパネル用の薄膜を形成させることができる。

必要に応じて分散剤、粘度調整剤などの添加剤を添加してもよい。

以下に実施例をもって本発明の内容を説明するがこれらは、いずれも例示的なものであって本発明の内容を限定するものではない。

なお、実施例中の部は特にことわりがない限り重量部を表わす。

#### 実施例 1

攪拌器付きフラスコに酢酸ビニル-エチレン共重合体(酢酸ビニル含有量:48モル%、メルトインデックス:86 $\phi$ /10分)のケン化物(ケン化率99%)20部、およびN,N-ジメチルアセトアミド70部を仕込み、溶解させた後、20wt%水酸化ナトリウム水溶液5部を加え攪拌しながらグリンドール18.5部を滴加仕込み85℃~45℃で7時間反応させた。

次に氷酢酸でアルカリ分を中和後、アセトン中に析出して水洗し、メタノール-アセトンで再沈精製後減圧乾燥することにより白色粉末を得た。

このものの元素分析値はC:68.0%、およびH:10.6%であった。

次に上記反応生成物20部、N,N-ジメチルアセトアミド75部、および水40部の混合液を85~40℃で攪拌しながら20wt%水酸化ナトリウム水溶液:5部、およびアク

リクロニトリル124部を別々にロートより滴加仕込み、約7時間反応した。

反応液を水酢酸で中和後、減圧下において未反応アクリロニトリルを除去し、メタノール/水等量混合液で洗浄後、減圧乾燥することにより淡黄白色のかたまり25部を得た。このものの元素分析値はC: 68.8%、H: 10.4%およびN: 9.1%であった。

又、赤外吸収スペクトル分析により目的物が得られていることを確認した。

次に本試料、即ち、グリセロール化ビニルアルコール-エチレン重合体のシアノエチル化物のプレスシートを作成し、電気的性質につき試験したところ、25℃における1KHzの比誘電率27.5、および誘電損失0.057であり、極めて優れた特性が確認された。

なお、試験装置はマルチフリケンシーLCRメーター(横河ヒューレットパッカード社製)を用いた。

#### 実施例 8

実施例1と同じ反応容器にポリビニルアルコール(重合度: 2000、ケン化度99~100%)10部、水90部、20wt% NaOH水溶液7部、およびグリシドール26部とを仕込み45~55℃で10時間反応後、次に滴加ロートよりアクリロニトリル228部を仕込み同温度で8時間反応させた。

反応後、水酢酸でアルカリ分を中和後、アクリロニトリルの過剰分を減圧下除去、濃縮した。

次にメタノール沈澱し、アセトン/メタノールで再沈澱後、乾燥し、灰白色固まり28部を得た。

このものの元素分析値は、C: 62.0%、H: 8.6%およびN: 8.6%であり、又25℃における1KHzの比誘電率26.7および誘電損失0.079であった。

#### 実施例 2

実施例1に用いたと同じ酢酸ビニル-エチレン共重合体のケン化物の粉砕品20部を水100部に懸濁させて、20wt% NaOH水溶液5部およびグリシドール18.5部とから実施例1と全く同じようにしてグリセロール化した。

後処理も実施例1とはほぼ同じようにして、元素分析値、C: 62.7%、H: 10.2%の白色粉末を得た。

この反応生成物を実施例1と全く同じようにして、シアノエチル化物として、淡黄白色固まり27部を得た。

この元素分析値はC: 68.2%、H: 9.4%およびN: 9.9%であり、25℃における1KHzの比誘電率: 29.7、および誘電損失0.064であり、在来の単なるシアノエチル化物にみられない極めて高い比誘電率が確認された。

#### 実施例 4

メタクリル酸2-ヒドロキシエチルエステルの重合体(アルコール溶液中アゾビスイソブチロニトリルを触媒にロードアシルメルカプタン共存下で重合して得た重合体)10部、アセトン40g、水10g、20% NaOH水溶液4部およびグリシドール12部とを80~85℃で8時間反応させることによりグリセロール化した。

次に、滴加ロートよりアクリロニトリル60部を滴加仕込み80~85℃、10時間反応させた。

反応液を水酢酸で中和後、メタノール/水等容量混合液中に注ぎ沈澱を得、良く洗浄後減圧乾燥することにより淡黄白色固まり、17.0部を得た。

このものの元素分析値はC: 62.4%、H: 8.9%およびN: 8.6%であった。

25℃における1KHzの比誘電率: 29.8および誘電損失: 0.098であった。